

No translation

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

03-281521

(43) Date of publication of application: 12.12.1991

(51)Int.Cl. -

C08G 59/40

C08G 59/18

C08G 59/62

(21)Application number : **02-078725**

(71) Applicant: MITSUBISHI PETROCHEM CO

LTD

(22)Date of filing:

29.03.1990

(72)Inventor: KANAYAMA KAORU

ONUMA YOSHINOBU

(54) LIQUID CURABLE RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the title composition suitable as an electrical insulating material for impregnation, etc., providing a cured material having excellent heat resistance, comprising a polymaleimide compound, liquid alkenylphenol compound, polyepoxy compound and a specific liquid polymerizable saturated compound.

CONSTITUTION: The objective compound comprising (A) 100 pts.wt. polymaleimide compound (e.g. N,N'-ethylenebismaleimide) containing at least two maleimide groups in one molecule, (B) preferably 30-180 pts.wt. alkenyl group-containing alkenylphenol compound which is liquid at 20°C, (C) preferably 10-200 pts.wt. polyepoxy compound (e.g. diglycidyl ether of bisphenol A) containing at least two epoxy groups in one molecule and having ≤1,000 average molecular weight and (D) preferably 40-400 pts.wt. polymerizable saturated compound liquid at 20°C, containing allyl ester, (meth)acryl and/or vinyl bonded to aromatic ring in one molecule.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or

```
ΑN
     1992:195575 CAPLUS
DN
     116:195575
     Entered STN: 16 May 1992
ED
     Curable, liquid, unsaturated polymer impregnation compositions
TI
     Kanayama, Kaoru; Onuma, Yoshinobu
TN
PA
     Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd., Japan
SO
     Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 6 pp.
     CODEN: JKXXAF
DT
     Patent
     Japanese
LΑ
IC
     ICM C08G059-40
     ICS C08G059-18; C08G059-62
CC
     37-6 (Plastics Manufacture and Processing)
FAN.CNT 1
                           KIND
                                                                         DATE
     PATENT NO.
                                   DATE
                                                APPLICATION NO.
                           _ _ _ _
                                                ______
                                   19911212
                                                JP 1990-78725
                                                                         19900329 <--
     JP 03281521
                            Α
PRAI JP 1990-78725
                                   19900329
CLASS
                  CLASS PATENT FAMILY CLASSIFICATION CODES
 PATENT NO.
                          ______
                  ----
                  ICM
                          C08G059-40
 JP 03281521
                  ICS
                          C08G059-18; C08G059-62
                          C08G0059-40 [ICM,5]; C08G0059-18 [ICS,5]; C08G0059-62
                  IPCI
                          [ICS,5]; C08G0059-00 [ICS,5,C*]
                          C08G0059-00 [I,C*]; C08G0059-18 [I,A]; C08G0059-40 [I,A]; C08G0059-62 [I,A]
                  IPCR
     MARPAT 116:195575
OS
     The title storage-stable compns., giving cured products with good heat
AB
     resistance, comprise (A) polymaleimide compds., (B) liquid (at 20°)
     phenols bearing >1 alkenyl groups, (C) polyepoxy compds. with average mol.
weight
     <1000, and (D) liquid unsatd. comonomers as diluents. A liquid comprising
     N, N'-(4,4'-diphenylmethane) bismaleimide 90, 0,0'-diallylbisphenol A 80,
    bisphenol A diglycidyl ether 90, bisphenol A dioxydiethylene glycol ether dimethacrylate (I) 120, and Ph3PO4 0.5 part had viscosity (measured at 40°) 4800 and 7200 cP, initially and after 1 day at 60°,
     resp., and gave cured products [by 0.5 part dicumyl peroxide (II) at 150^{\circ} for 5 h] with heat distortion temperature 177^{\circ} and decomposition
     initiation temperature 402°, vs. 31,000, >100,000, 142, and 390, resp.,
     in the absence of I and II.
     liq impregnantion acrylic epoxy resin; reactive diluent acrylic epoxy
st
     resin; bismaleimide acrylic epoxy resin liq; storage stable acrylic epoxy
     resin; heat resistant acrylic epoxy impregnant
IT
     Impregnation
         (acrylic epoxy resins for, liquid, storage-stable and heat-resistant)
IT
     Heat-resistant materials
         (liquid acrylic epoxy resins as, storage-stable)
IT
     Epoxy resins, compounds
     RL: USES (Uses)
         (acrylates, polymers, with allylphenols and bismaleimides, impregnants,
        liquid, storage-stable and heat-resistant)
                                    141087-37-8
IT
     141087-35-6
                    141087-36-7
                                                   141087-38-9
                                                                   141087-39-0
     141087-40-3
                    141087-41-4
                                    141087-42-5
     RL: USES (Uses)
         (impregnants, liquid, storage-stable and heat-resistant)
```

DERWENT-ACC-NO:

1992-036158

DERWENT-WEEK:

199205

COPYRIGHT 2008 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE:

Liq. curing resin compsn. for electrical insulation comprises poly:maleimide cpd., alkenyl-phenol cpd.,

polyepoxy cpd. and polymerisable unsatd. cpd.

PATENT-ASSIGNEE: MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO LTD[MITP]

PRIORITY-DATA: 1990JP-0078725 (March 29, 1990)

PATENT-FAMILY:

LANGUAGE PAGES MAIN-IPC PUB-DATE PUB-NO

000 N/A December 12, 1991 JP 03281521 A

APPLICATION-DATA:

APPL-DATE PUB-NO APPL-DESCRIPTOR APPL-NO

March 29, 1990 1990JP-0078725 JP 03281521A N/A

INT-CL (IPC): C08G059/40

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 03281521A

BASIC-ABSTRACT:

Resin compsn. giving heat resistant cured prod. contains components (A), (B), (C) and (D):

- (A) = polymaleimide cpd. with at least two maleimido gps. in one mol.
- (B) = alkenylphenol cpd, liq. at 20 deg C, and having at least one alkenyl gp. in one mol.
- (C) = poly-epoxy cpd. having at least two epoxy gps. in one mol. and average mol. wt. of up to 1,000.
- (D)=polymerisable unsatd. cpd, liq. at 20 deg C, having at least one gp. selected from allylester, acryl, methacryl and vinyl gp. connected to aromatic ring in one mol.

USE/ADVANTAGE - The compsn. is used as electric insulating material for impregnation etc. It is liq. in normal temp. range and has superior workability and shelf stability.

In an example 90 Pts.wt. of N, N'-(4, 4'-diphenylmethane) bismaleimide, 80 pts.wt. of o,o'-diallylbisphenol A, 90 pts.wt. of 'Epicoat 825' (RTM: bisphenol A <u>diglycidylether</u>), 120 pts.wt. of bisphenol A dioxydiethylenglycol dimethacrylate and 0.5 pts.wt. of triphenylphosphine were agitated together at 100 deg C for 30 min, so that homogeneous soln. was obtd. To the soln. cooled to 80 deg C, 0.2 pts.wt. of dicumyl peroxide was added, mixed together, cast in a mould and heated at 150 deg C for 5 hrs. and 200 deg C for 5 hrs, so cured prod. was obtd.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: LIQUID CURE RESIN COMPOSITION ELECTRIC INSULATE COMPRISE POLY MALEIMIDE COMPOUND ALKENYL PHENOL COMPOUND POLYEPOXIDE COMPOUND POLYMERISE UNSATURATED COMPOUND

DERWENT-CLASS: A21 A85 L03

⑩ 公 開 特 許 公 報 (A) 平3-281521

⑤Int. Cl. 5

識別記号 庁内整理番号

3公開 平成3年(1991)12月12日

C 08 G 59/40 59/18 59/62 NKG NKE NJF 8416-4 J 8416-4 J 8416-4 J

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全6頁)

60発明の名称

液状の硬化性樹脂組成物

②特 願 平2-78725

20出 願 平2(1990)3月29日

茨城県稲敷郡阿見町中央8丁目3番1号 三菱油化株式会 社筑波総合研究所内

茨城県福敷郡阿見町中央8丁目3番1号 三菱油化株式会

社筑波総合研究所内

勿出 願 人 三菱油化株式会社

個代 理 人 弁理士 中谷 守也

東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

月 組 著

/ 発明の名称 液状の硬化性樹脂組成物

2 特許請求の範囲

(/) 下記の(A)成分、(B)成分、(C)成分及び(D)成分を含有してなる耐熱性硬化物を与える液状の硬化性樹脂組成物。

(A) 成分: /分子中に少なくとも2個のマレイミド基を有するポリマレイミド 化合物

(B) 成分: /分子中ド/個以上のアルケニル 券を有する 20 ℃で液状のアルケ ニルフェノール化合物

(C) 成分: /分子中に少なくとも2個のエポャン芸を有し、平均分子量が

1000以下のポリエポャン化合物

(D) 成分: /分子中ドアリルエステル等、ア クリル書、メタクリル基及び芳香 環に結合したビニル書から選ばれ る基を/個以上有する20でで液

状の電合性不飽和化合物

(2) (A) 成分、(B) 成分、(C) 成分及び(D) 成分の配合割合が、(A) 成分 / 00 重量部に対し(B) 成分が30~/80重量部、(C) 成分が / 0~200重量部、(D) 成分が40~400重量部である請求項 / に記載の液状の硬化性樹脂組成物。3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、耐熱性に優れた硬化物を与えるマレイミド化合物を含有する液状の硬化性樹脂組成物に関し、特に含受用電気絶縁材料等として使用するのに適するものである。

(従来技術)

電気機器の小型高性能化、高信頼性化の要求 に作ない、いわゆる電気機器用の絶縁材料も、 高温にかける化学的安定性や物理的信頼性が要求されるようになつた。特に、車舗用やモーター用の絶縁材料には、苛酷な温度条件下でも所要の絶線機能を充分に乗すことのできる無溶剤 到の耐熱性樹脂が重要視されるようになった。 従来、電気機器用の含浸色機樹脂として広く 使用されているエポキシ樹脂は、低粘度で作業 性がよく、ガラスクロスやマイカなどの絶機業 材との親和性にも優れているが、耐熱性が低く てP種(最高使用温度 / 5 5 ℃)が限度である欠 点があつた。

また、エポキン樹、脂とポリイミドとの組成物 も提案されたが(特開昭 64 - 79216 号公報) 、この樹脂組成物は耐熱性がエポキシ樹脂単独

以下のポリエポキシ化合物

(D) 成分: /分子中にアリルエステル第、ア クリル第、メタクリル第及び芳香 環に結合したビニル第から選ばれ る第を / 個以上有する 20 でで液 状の電合性不飽和化合物

本発明における (A) 成分のポリマレイミド化 合物としては、下記の (I) ~ (III) の化合物があ げられる。

(1) ピスマレイミド化合物:

その具体例としては、N,N'ーエナレンピスマレイミド、N,N'ーヘキサメナレンピスマレイミド、N,N'ーmーフエニレンピスマレイジド、N,N'ーpーフエニレンピスマレイミド、N,N'ー(& 4'ージフエニルメタン) ピスマレイミド、N,N'ー(& 4'ージフエニルエーテル) ピスマレイミド、N,N'ーメチレンピス(3 ークロローローフエニレン) ピスマレイミド、N,N'ー(& 4'ージフエニルエン) ピスマレイミド、

のものと較べて多少向上するが、その向上の程 産は充分でない。

(発明の課題)

本発明は、貯蔵時の増粘や結晶化を起さず、 耐熱性に優れた硬化物を与えることのできる液 状の硬化性樹脂組成物を提供しようとするもの である。

(課題の解決手段)

本発明の液状の硬化性樹脂組成物は、下記の(A)成分、(B)成分、(C)成分及び(D)成分を含有してなる耐熱性に優れた硬化物を与える樹脂組成物である。

- (A) 成分: /分子中に少なくとも2個のマレイミド基を有するポリマレイミド 化合物
- (B) 成分: /分子中に/領以上のアルケニル 基を有する 20 C で被状のアルケ ニルフェノール化合物
- (C) 成分: /分子中に少なくとも2個のエポ キシ基を有し、平均分子量が1000

メタン)ピスマレイミド、 $N, N'-(\alpha, \alpha'-4, 4'-9)$ ナレンシタロへキサン)ピスマレイミド、N, N'-m-+2 リレンピスマレイミド、N, N'-(4, 4'-2) フェニルシクロへキサン)ピスマレイミド、N, N'-(4, 4'-2) フェニルー (4, 4'-1) フェニル (4, 4'-1) フェニー(4, 4'-

(量) 下記一般式で示されるより(Nーフェニルメテレン)マレイミド:

丈中、丘は0~3の数である。

(ii) 下記の一般式で示されるポリマレイミド 化合物(特別超39-12931号公報参照)。

ルノポラック樹脂、 んんノートリス (ヒドロキ ジフェニル) メタン、 んん3ートリス (ヒドロ キシフェニル) ブロパンなどがあげられる。

本発明にかける (C) 成分のポリエポキシ化合 物としては、たとえばピスフエノールAのジグ リッジルエーテル(その市販品としては、たと えば油化シェルエポキシ株式会社商品名 エビ コート827、同828、同834、同836 があ る。) 、 ピスフエノール P の ジグリ シ ジルエー テル、プロム化ピスフエノールAのジグリンジ ルエーテル、エポキン化フエノールノポラツク 、フォル徴又はヘキサヒドロフタル酸などとエ ピクロルヒドリンとから得られるグリンジルエ ステル化合物、アミノフエノールヤジアミノジ フェニルメタンなどの芳香族アミンとエピクロ ルヒドリンとから待られるエポキン樹脂、ジシ クロペンタジェンなどと過酢酸とから得られる 環式脂肪族エポキシ樹脂、ルチープタンジオー ルジグリシジルエーテル、んらーヘキサンジオ ールジグリンジルエーテルなどがあげられる。

式中、Xは水素原子、ハロゲン原子、炭素数 /~4のアルキル基又は炭素数/~4のアルコ キシ基を示す。

本発明における (B) 成分の 20 ℃で液状のア ルケニルフエノール化合物としては、フエ!-ル性水酸基を少なくとも!個有するフエノール 系化合物とアルケニルヘライドとをアルカリ金 異水酸化物及び反応溶媒の存在下で反応させる 自体公知の方法でアルケニルフェノールエーテ ルを製造し、得られたアルケニルハライドを /50~250 ℃の高温で熱処理してクライゼン 転移を超させる公知の方法で製造することがで きる。その製造反応において用いられるフェノ ール性水康基を少なくとも!個有する化合物と しては、たとえばフェノール、クレゾール、 tert ープチルフエノール、キジレノール、2 ー プチルー4 ーメチルフエノール 、 p ーフエニル フエノール、ピスフエノールA、ピスフエノー ルP、ハイドロヤノン、レゾルシノール、カテ コール、フエノールノポラック樹脂、クレゾー

本発明にかける (D) 成分の 20 でで液状の重合性不飽和化合物としては、下記の (I) ~ (III) の化合物があげられる。

(1) プリルエステル類:

その具体例としては、たとえばジアリルフォ レート、トリアリルトリメリテート、ジアリル ヘキサヒドロフタレートなどがあげられる。

(前) (メタ)アクリレート系化合物類:

その具体例としては、たとえばメテル(メタ) アクリレート、テトラヒドロフルフリル (メタ) アクリレート、エトキシエトキシエテル (メタ) アクリレート、パ4ーブタンジオールジ (メタ) アクリレート、ネオペンテルグリコールジ (メ メタ) アクリレート、ジエテレングリ、コールジ (メタ) アクリレート、(メタ) アクロイロキシ エテルサクシネート、トリメテロールブロペン トリ(メタ) アクリレート、ユーヒドロキシー コートリプロビル (メタ) アクリレート、ユー ヒドロキシー3 ーフエノキシブロビル (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ (メタ)アクリレート、 ジベンタエリスリトール ヘキサ(メタ)アクリレート、ピスジエテレン グリコールフタレート (メタ)アクリレート、 ピスフエノールアジオキンジエテレングリコー ルのジ(メタ) アクリレート、ピスフエノール P ジオキシブロビレングリコールのジ(メタ) アクリレート、ピスフエノールAジオキシジエ ナレングリコールのジ(メタ)アクリレート、 ピスフエノールF型エポキジジ(メタ)アクリ レート、ピスフエノールA型エポキンジ(メタ) アクリレート、ユーヒドロキシエテルアクリ ロイルホスフエート、ピス(ユーヒドロキシエ テルアクリロイル) ホスフエート、ユーヒドロ キシエテルアクリロイルエテルホスフエート、 二塩苦酸又はその酸無水物類とジオール類とア クリル酸又はメタクリル酸とを反応させて得ら れるポリエステル(メタ)アクリレート、ジイ ソシアネート領とジオール領とアクリル酸又は メタクリル酸とを反応させて得られるウレタン (メメ) アクリレートなどがあげられる。なか、 本明細書に記載の「(メタ)アクリレート」とは、アクリレートとメタアクリレートとの総称である。

(ii) 芳香族ピニル化合物類:

その具体例としては、たとえばステレン、α ーメテルステレン、 ジビニルペンセン、ビニル トルエンなどがあげられる。

分の割合が多くなりすぎると硬化物の耐熱性が 悪くなるし、逆に少なすぎると硬化物が脆弱に なる。

そして一般に、 (A) ~ (D) の各成分の配合割合は、 (A) 成分 100 重量部に対して、(B) 成分が30~180 重量部、 (C) 成分が10~200 重量部、 (D) 成分が40~400 重量部の範囲内とするのが好ましい。

本籍明の樹脂組成物には、必要に応じて重合 健立の目的でラジカル明始別を設加するととが できる。その開始別としてレルスーとは過せると カースクロイルパーオキンクといか メート、ラウイルパーオキックといか パーオキサイド、1ープナルパーオキロート トスピーアゾヒス(コーメナルプテロニトリル 、スピーアゾ化合物があれる。

さらに、本発明の樹脂組成物には、必要に応じて、(A)成分及び(B)成分とその硬化剤としての(C)成分との反応を促進せしめる触媒を系

加することができる。 その 触媒 としては、 たとえばトリー n ー ブテルアミン、 トリス (ジメテルアミノメテル) フエノール などの 三級 アミン 類、 それら三級アミン類の塩類、 ユーメテルイミダゾール、 ユーエテルー 4 ー メテルイミ ダゾール などのイミダゾール 類、 トリフエニル のホフィン、 トリー n ー ブテルホスフィン などのホスフィン 系動導体等があげられる。

本発明の樹脂組成物の調製は、(A)成分、(B) 成分、(C)成分及び(D)成分等を加熱溶融し混合して均一な組成物になるように混合する方法 により行なわれる。

本発明の樹脂組成物は、適当な温度、たとたば 100~250 での温度で 1~20時間加熱すれば容易に硬化し、耐熱性に優れた硬化物とな

(実施例等)

以下に、実施例及び比較例をあげてさらに評述する。

実施例 /

特開平3-281521 (5)

N,N'-(4 4'- ジフエニルメタン) ピスマレイミド 9 0 重量部、 o, o'ージアリルピスフエノール A 8 0 重量部、 ピスフエノール A のジグリンジルエーテル (油化シエルエポキン株会社商品名 エピコート 8 2 5) 9 0 重量部、 ピスフエノール A のジオキンジエテレングリコールエーテルのジメタクリレート 1 2 0 重量部、及びトリフエニルホスフィンの 5 重量部を温度 / 0 0 でで 3 0 分間機件、混合して 均一 な 溶液 とした。

次いで、温度を 8 0 でまで下げ、 ジクミルパーオキサイドの 2 9 を加えて携搾したのち、 金属型内に流し込み、 /3 0 でで 5 時間、次いで 2 0 0 でで 5 時間 加熱して硬化させ、 縦 / 2 7 mm 、 横 / 2 7 mm 、厚さ 6 4 mm の硬化物を得た。 この硬化物の物性を表 / に示す。

実施例2~8

比較例 /

表 / 化示す各ポリマレイミド化合物、 アルケニルフェノール化合物、 ポリエポキシ化合物、

及び重合性不飽和化合物をそれぞれ用い、その ほかは実施例 / と同様にして各硬化性樹脂組成物を調製し、その各組成物を同様にして硬化させた。

その各硬化物の物性を表/に示す。

以下氽白

羙		

	91	実場例 /	突炮例 2	実施例3	実施例4	実施例が	実施例も	突息例 7	突施例8	比較例 /
樹脂組成物 (重量部)	ポリマレイミド化合物 (配合量)	DDM-BMI (90)	(河左)	(河 左)	MED-BMI (//0)	(同 左)	DDM-BMI (90)	(同左)	MED-BMI (//0)	DDM-BMI (90)
	アルケニルフエノール化合物 (兄 合 量)	DABA (80)	(同左)	(同 左)	(阿左)	(何 左)	(阿左)	(同 左)	DABP (70)	DABA (80)
	ポリエポキシ化合物(配合量)	E-825 (90)	E-807 (85)	E-825 (90)	(同左)	(同左)	YX-# (50)	E-190 (80)	E-807 (85)	B-825 (90)
	重合性不飽和化合物 (配合量)	BPAM (/20)	(同 左)	BPAA (/20)	BPAM(80)	BPAM(80) TAT*(20)	BPAM (120)	B PAM (90)	BPFA (/20)	. –
	餘 様 (配合量)	DCP (0.2)	(同 左)	(同左)	Z (0.23)	(呼 左)	DCP (0.17)	1 ●14	Z (0.23) C 12 (0.5)	1
樹脂組成物の物性	*17 粘度 (40℃, cps)	4,800	4,200	\$,500	3,400	4,000	4,100	2,600	4,300	31,000
	60でで/日保存したもの 外 機 お 度 (40℃, cps)	均一亦 福色 7.200	(同 左) 7.000	(同 左) 7.500	(同 左) 3500	(同 左) 4,200	(同 左) 7.100	(同 左) 2900	(司 左) 7.000	(同 左) >/0万
	◆18 硬化樹脂の熱変形温度 (で)	177	164	148	169	172	193	181	/35	142
	で 使化樹脂の熱分等開始強度 (で)	402	400	411	419	420	399	396	409	390

表/の注:

/・・・ N , N'ー(4, 4'ージフエニルメタン)ピスマレイミド

• 2 · · · N , N' - (3, 3'- ジェチルー 5, 5'-ジメチルー 4, 4'- ジフエニルメタン) ビスマレイミド

• 3 · · · o , o' ージアリルピスフエノールA

• 4 ··· o , o' — ジアリルピスフエノール P

• 5 · · · YSE 社商品名、ピスフェノールAの ジグリ シジルエーテル

6 · · · YSE 社商品名、ビスフェノールFのジグリンジルエーテル

ク・・・ YSE 社商品名、三官館グリンジル アミン型エポキン化合物

• 8 ··· ¥ S B 社商品名、グリンジルエステ ル型エポキン化合物

。 g · · · · ビスフエノールAシオキンジエテレ ングリコールのジメタクリレート

•/0··· ピスフエノールA ジオキンジエチレ ングリコールのジアクリレート •//・・・トリア/ルトリメリテート

・/2・・・ ピスフエノールドジオキンジエテレ ングリコールのジアクリレート

*/3・・・ジクミルパーオキサイド

•/4・・・トリフエニルホスフイン

•/5・・・日本油脂株式会社商品名、リーブテルパーオキンペンゾエート

.*/6・・・四国化成株式会社商品名、2ーウン デシルーイミダゾール

●/7··· B型粘度計

•/8 · · · ASTM D-648 KIS

+19・・・ 熱天秤、空気中で / 0 ℃/分で昇進

(発明の効果)

本発明の液状の硬化性樹脂組成物は、液状で作業性及び保存安定性に優れ、かつ耐熱性に優れた硬化物を与える。

等許出額人 三菱油化株式会社

代 理 人 弁理士 中谷守也